

PN - JP60128288 A 19850709
 AP - JP19830235641 19831213
 PA - NIHON ARUMINIUMU KOGYO KK
 IN - ISHIDA SHINICHI
 I - C25D11/22 ; C25D11/12
 TI - FORMATION OF BLACK FILM ON ALUMINUM AND ALUMINUM ALLOY
 AB - PURPOSE:To form rapidly a black film of uniform quality by activating an anodic oxide film formed on the surface of Al or an Al alloy, carrying out anodic oxidation again under prescribed conditions, and supplying electric current.
 - CONSTITUTION:Al or an Al alloy is anodically oxidized in an acid bath contg. sulfuric acid, oxalic acid, chromic acid, phosphoric acid or a mixture thereof or an alkali bath contg. sodium hydroxide or trisodium phosphate to form an anodic oxide film. This oxide film is activated, or the structure is changed so as to enable rapid electrolytic coloring in the next stage. Anodic oxidation is then carried out again in an electrolytic coloring bath contg. a metallic salt to color uniformly the oxide film, and AC, negative DC or pulse current is supplied in the same bath. Thus, a black film of uniform quality is rapidly obtd.
 GR - C313
 ABV - 009283
 ABD - 19851109

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-128288

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月9日

C 25 D 11/22
11/12

7141-4K
7141-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 アルミニウム及びアルミニウム合金の黒色皮膜生成方法

⑮ 特 願 昭58-235641

⑯ 出 願 昭58(1983)12月13日

⑰ 発 明 者 石 田 慎 一 大阪市淀川区西中島1丁目11番16-301号 日本アルミニウム工業株式会社内

⑱ 出 願 人 日本アルミニウム工業株式会社 大阪市淀川区西中島1丁目11番16の301号

⑲ 代 理 人 弁理士 大森 忠孝

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウム及びアルミニウム合金の黒色皮膜生成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 陽極酸化皮膜を形成した後、その皮膜を活性化或は皮膜構造を変化させて、電解着色が迅速に行なえるようにし、次に金属塩を含む電解着色浴中で再陽極酸化処理を行なつて、均一に着色が行なえるようにし、更に同一浴中で交流、負の直流或はパルス通電を行なつて、迅速かつ均一に黒色皮膜を得ることを特徴とするアルミニウム及びアルミニウム合金の黒色皮膜生成方法。

(2) 上記陽極酸化皮膜が、硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸等の酸或はこれらの混酸、又は水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム等のアルカリの浴中で、アルミニウム又はアルミニウム合金を陽極酸化処理して得られた皮膜である特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム及びアルミニウム合金の黒色皮膜生成方法。

(3) 上記活性化の処理方法が、陽極酸化処理浴中

での陽極酸化処理終了後、更により低い電圧で陽極酸化処理するか、或は1分以上通電せずに放置しておく処理方法である特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム及びアルミニウム合金の黒色皮膜生成方法。

(4) 上記皮膜構造の変化方法が、硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸、硝酸等の酸或はこれらの混酸、又は水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム等のアルカリの浴であつて、上記陽極酸化皮膜の形成に使用した以外の浴中で、浸漬或は再陽極酸化処理を行なう方法である特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム及びアルミニウム合金の黒色皮膜生成方法。

(5) 上記金属塩を含む電解着色浴が、Sn、Ni、Cu、Co、Fe等の金属を含む金属塩と、ホウ酸、酒石酸、スルホサリチル酸、クレゾールスルホン酸等のpH緩衝剤、或はキレート剤を含んだ浴である特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム及びアルミニウム合金の黒色皮膜生成方法。

(6) 上記再陽極酸化処理方法が、正の直流或はパ

ルスを、電圧が5～30Vの範囲で、時間が1秒以上の条件で通電する方法である特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム及びアルミニウム合金の黒色皮膜生成方法。

(7) 上記交流、負の直流或はパルス通電の条件が、電圧が10～30Vの範囲で、時間が30秒以上である特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム及びアルミニウム合金の黒色皮膜生成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアルミニウムやアルミニウム合金材を電解着色するための着色皮膜生成方法、特に黒色皮膜生成方法に関する。

(従来技術)

一般に電解着色による着色皮膜生成方法は、アルミニウム素地表面に形成されたアルマイトの多孔性皮膜層の皮膜孔内に金属を析出させ、皮膜孔内での金属の析出程度に応じて吸収される光の波長が変化するのを利用して着色を行なうようになっている。従つて電解時間を長くする等して皮膜

孔内を析出金属で満せば、光の吸収が大となり黒色が得られることになる。

ところが従来知られている電解着色による着色皮膜生成方法、例えば特公昭49-48824号では、電解時間が長くなると皮膜欠陥部分に対して集中的に電流が流れ、皮膜表面(外側端面)に金属が付着して灰色を呈するようになつたり、又皮膜破壊が生じ黒色が得られないといった不具合がある。又特公昭38-1715号では、着色に極めて長時間(10～20分)を要するばかりでなく、例えば鍋の底のような物品の凹部が黒色にならず着色が不均一になるといった不具合がある。さらに特開昭54-45640号では、金属塩を含む電解着色浴中で、陽極酸化されたアルミニウム合金を陰極として直流電解するために、鍋の底のような部分あるいは押出型材の凹部が黒色にならず、着色が不均一になるという不具合がある。

(発明の目的)

アルミニウム及びアルミニウム合金の表面に、均一な黒色皮膜を迅速に生成することのできる黒

色皮膜生成方法を提供する。

(発明の構成)

本発明は、次の一連の過程を必須要件とするアルミニウム及びアルミニウム合金の黒色皮膜生成方法である。

(a) 陽極酸化皮膜を形成する。

(b) その皮膜を活性化或は皮膜構造を変化させて、電解着色が迅速に行なえるようにする。

(c) 次に金属塩を含む電解着色浴中で再陽極酸化処理を行なつて、均一に着色が行なえるようにする。

(d) 更に同一浴中で交流、負の直流或はパルス通電を行なつて、迅速かつ均一に黒色皮膜を得る。

(発明の説明)

(1) 本発明の方法では、アルミニウム又はアルミニウム合金材を一方の電極とし、他方の電極として例えばアルミニウム、カーボン、又はステンレス等を使用する。

(2) 上記陽極酸化皮膜は例えば、硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸等の酸或はこれらの混酸、又は

水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム等のアルカリ等の浴中で、アルミニウム又はアルミニウム合金を陽極酸化処理して得られた皮膜である。なおこれらの電解液中で、好ましくは電流密度が1A/dm²～6A/dm²(電圧5V～100V)になるように直流もしくはパルスの電圧を印加して酸化皮膜を化成させる。

(3) 上記活性化の処理方法は例えば、陽極酸化処理浴中での陽極酸化処理終了後、更により低い電圧で陽極酸化処理するか、或は1分以上通電せずに放置しておく等の処理方法である。なお陽極酸化処理を行なう場合には、好ましくは0.01A/dm²～1A/dm²の電流密度(電圧3V～10V)で直流或はパルスの電圧印加により電解する。

上記皮膜構造の変化方法は例えば、硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸、硝酸等の酸或はこれらの混酸、又は水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム等のアルカリの浴であつて、上記陽極酸化皮膜の形成に使用した以外の浴中で、浸漬或は再陽極酸化処理を行なう方法である。

上記(1)工程により、(4)工程において生成した陽極酸化皮膜とアルミニウム累地との間に新しく酸化皮膜を形成するか、あるいは該皮膜の溶解によるポア径の拡大や、(4)工程において陽極酸化皮膜中に混入したり或は微細孔の孔壁に吸着した硫酸イオン等を、(4)工程における酸性浴のアニオン種(例えばリン酸イオン、硝酸イオン等)と置換すること等のようにして皮膜構造及び皮膜組成が変化し改質される。

(4) 上記金属塩を含む電解着色浴は例えば、Sn、Ni、Cu、Co、Fe等の金属を含む金属塩と、ホウ酸、酒石酸、スルホサリチル酸、クレゾールスルホン酸等のPH緩衝剤、或はキレート剤等を含んだ浴である。

なお金属塩は、電解時に一方の電極のアルミニウム又はアルミニウム合金の表面に生成した酸化皮膜中の微細孔中に、金属、金属酸化物、金属の水和物もしくはこれらの混合物を析出させて着色させるものである。又ホウ酸、酒石酸あるいはそれらの塩等の添加剤は、好ましくはバリアー型皮

膜を形成するものがよく、その場合は直流あるいはパルスの正の電圧を印加した時に、バリアー層厚さを変化させる役割をする。

PH緩衝剤は電解液のPHを調整して電解時のガス発生を防止する効果と電解時の電極表面近傍の電解液のPHを調整する効果を有する。又キレート剤は主に電解時の電解液中の金属イオンの挙動を調整する効果を有し、金属の電析反応を促進させることによつて、着色効果を向上させる。

(5) 上記再陽極酸化処理方法は例えば、正の直流或はパルスを、電圧が5～30Vの範囲で、時間が1秒以上の条件で通電する方法である。電流密度は好ましくは $0.01\text{ A/dm}^2 \sim 1.0\text{ A/dm}^2$ である。

(6) 上記交流、負の直流或はパルス通電の条件は例えば、電圧が10～30Vの範囲で、時間が30秒以上である。電流密度は好ましくは $0.1\text{ A/dm}^2 \sim 1.0\text{ A/dm}^2$ であり、正の電圧及び通電時間を考慮しながら負の電圧あるいは交流電圧を設定することによつて、迅速でかつ均一な黒色皮膜を得ることができる。

(7) 電解着色工程を終えた皮膜には好ましくは煮沸水や蒸気等による封孔処理が施されるか、又は必要に応じて塗装が施される。

(8) 本発明において最も特徴的な工程の1つは上記(4)工程で、(4)工程において形成した皮膜を活性化あるいは皮膜構造を変化させて、電解着色が迅速に行なえるようにすることである。これは次のような理由による。第1に、(4)工程において形成した皮膜につき、活性化あるいは皮膜構造の変化を行なうことによつて、皮膜抵抗が小さくなる。第2に、孔中へ析出しようとする金属イオンの進入を妨害する種々のアニオン種が取り除かれる。第3に、ポア径を拡大して金属イオンの析出を促進する等の効果が生じる事によつて、電解着色が迅速になる。

もう1つの特徴的な工程は、上記(4)工程において電解着色を行なう前に、(4)工程において電解着色浴中で直流或はパルスの正の電圧を印加することである。この正の電圧の印加によつて、色のつぎまわり性(均一性)が向上するが、それは次の

ような理由による。第1図に模式的に示すように、電解着色浴1中にステンレス等よりなる対極2に対向させて、アルミニウムまたはアルミニウム合金よりなるワーク3が配置されたとする。ワーク3は凹部4を有している。ここでワーク3と対極2間にワーク3を正とする電圧を印加すると、電解着色液中に含まれるバリアー型皮膜の生成用添加剤により皮膜が生成される。そのバリアー層厚さは、その添加剤の種類による印加電圧と厚さとの相関関係(例えばホウ酸の場合は 14 A/V の割合)において増減する。そこでワーク3のうち対極2に最も近い端部5と、最も遠い凹部4の底部6とを比較すると、電圧分布により端部5の方が底部6よりもより厚いバリアー層が形成される。このようにバリアー層厚さが対極に近い部分ほど厚く、遠い部分ほど薄くなることによつて、電気抵抗の差が生じる。これにより、次いで行なう(4)工程時に流れる電流が制御され、対極に近い端部5よりもむしろ対極に近い底部6の方が電流が流れやすくなり、金属の析出を均一にするためつ

き回り性が向上する。

(実施例)

第1実施例：

第2図のような、内径 $A=200\text{mm}$ 、深さ $B=150\text{mm}$ の鍋状のアルミニウム製物品を、硫酸 150g/l 、 20°C 中で直流電解し、 $12\mu\text{m}$ の陽極酸化処理皮膜を得た。次に第1表のように活性化或は皮膜構造変化を行なった。

第1表

NO.	浴組成	処理条件
1	硫酸 150g/l	直流 $10\text{V}\times 1\text{分}$
2	リン酸 100g/l	浸漬 5分
3	リン酸 100g/l	直流 $10\text{V}\times 3\text{分}$

更に電解着色浴として硫酸ニッケル 100g/l 、ホウ酸 30g/l の浴を用いて、第3図のような条件で通電した。第3図において縦軸は電圧、横軸は

第4図の吊り具10を硫酸 170g/l 、 20°C 中で直流電解し、型材13の表面に $9\mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜を得た。次にそのままの陽極酸化液中で直流 $10\text{V}\times 1\text{分}$ 処理を行なった。更に電解着色浴として硫酸ニッケル 50g/l 、硫酸コバルト 50g/l 、ホウ酸 30g/l の混合浴を用い、第5図のような条件で通電した。第5図において縦軸は電圧、横軸は時間であり、 $v_1=18\text{V}$ 、 $v_2=-18\text{V}$ 、 $v_3=5\text{V}$ 、 $v_4=-16\text{V}$ 、 $v_5=-18\text{V}$ 、 $t_1=10\text{秒}$ 、 $t_2=120\text{秒}$ 、 $t_3=3\text{秒}$ 、 $t_4=10\text{秒}$ 、 $t_5=2\text{秒}$ 、 $t_6=5\text{秒}$ 、 $n_1=10\text{回}$ 、 $n_2=10\text{回}$ である（通電時間の合計は5分30秒）。この結果、均一な黒色皮膜を得た。

なお、 $1\text{秒}\leq t_1<t_2<t_3<t_4\leq 10\text{秒}$ の条件で行なうと、より迅速に着色が行なわれ、 $|v_1|<|v_2|$ の条件で行なうと、より均一な黒色皮膜が得られる。

(従来技術による比較例)

第1比較例：

第2図のような鍋状のアルミニウム製物品を、

時間であり、 $v_1=20\text{V}$ 、 $v_2=-18\text{V}$ 、 $v_3=5\text{V}$ 、 $v_4=-16\text{V}$ 、 $t_1=10\text{秒}$ 、 $t_2=100\text{秒}$ 、 $t_3=2\text{秒}$ 、 $t_4=10\text{秒}$ であり、通電時間の合計は2分50秒である。この結果、いずれも均一な黒色皮膜を得た。

第2実施例：

第4図のような吊り具10を用いる。第4図において11は電解槽、12は電解槽、13は押出し型材（被処理材）である。

吊り具10を硫酸 170g/l 、 20°C 中で直流電解し、型材13の表面に $9\mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜を得た。次に硫酸 10g/l 、リン酸 50g/l の混合浴中で、直流 $15\text{V}\times 5\text{分}$ の再陽極酸化処理をした。更に電解着色浴として硫酸第1スズ 5g/l 、硫酸ニッケル 20g/l 、ホウ酸 20g/l 、硫酸アンモニウム 15g/l 、スルホサリチル酸 15g/l の混合浴を用い、正の直流 $25\text{V}\times 10\text{秒}$ 印加した後、交流 $18\text{V}\times 3\text{分}$ 処理した。その結果、均一な黒色皮膜を得た。

第3実施例：

硫酸 150g/l 、 20°C 中で直流電解し、 $12\mu\text{m}$ の陽極酸化処理皮膜を得た。次に電解着色浴として硫酸ニッケル 100g/l 、ホウ酸 30g/l の浴を用いて、陽極酸化処理皮膜を陰極としニッケルを陽極として、直流電圧 15V で5分間電解着色を行なった。その結果第2図における7の面は、全体に表面に金属が付着して灰色を呈し、一部皮膜はくりが生じ、また9の面はブロンズ色であつた。

第2比較例：

第1比較例と同様にして $12\mu\text{m}$ の陽極酸化処理皮膜を得た後、リン酸 10% 、硫酸 1% からなる 25°C の水溶液中で鉛板を対極として、 13V で5分間陽極電解した。その後、第1比較例と同様の電解条件で電解着色を行なった所、第2図における7の面はほぼ全体に黒色であつたが、9の面がブロンズ色で、8の面は黄ブロンズ色であつた。

(発明の効果)

アルミニウム及びアルミニウム合金の表面に、均一な黒色皮膜を迅速に生成することのできる黒

色皮膜生成方法を得ることができる。しかも本発明による黒色皮膜生成方法は、工業的に採用することが容易で、均一な品質を有する製品を製造するのに適している。

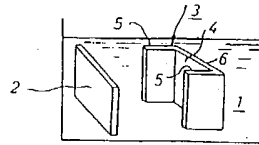
4. 図面の簡単な説明

第1図は電解着色装置の模式図、第2図は第1実施例及び比較例に用いられたアルミニウム製物品の断面略図、第3図、第5図はそれぞれ第1実施例及び第3実施例の電圧印加方法を示すグラフ、第4図は第2実施例及び第3実施例に用いられた吊り具の正面図である。

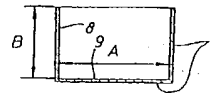
特許出願人 日本アルミニウム工業株式会社

代理人 弁理士 大森忠孝

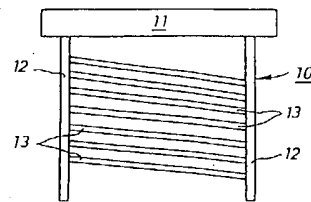
第1図



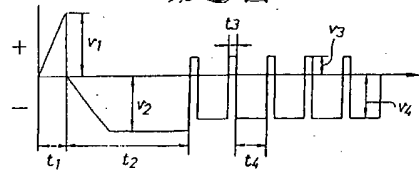
第2図



第4図



第3図



第5図

